

①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 38 16 252 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 38 16 252.0
㉑ Anmeldetag: 11. 5. 88
㉒ Offenlegungstag: 24. 11. 88

⑤① Int. Cl. 4:
C08 F 6/16

C 08 F 6/10
C 08 F 20/06
A 41 B 13/02
A 61 F 13/00
A 61 F 13/18
// B01J 20/26

DE 38 16 252 A 1

Seitensignatur

③⑩ Unionspriorität: ③② ③③ ③①
11.05.87 US 048337

⑦① Anmelder:
Nalco Chemical Co., Naperville, Ill., US

⑦④ Vertreter:
Ruschke, H., Dipl.-Ing., 8000 München; Ruschke, O.,
Dipl.-Ing., 1000 Berlin; Rost, J., Dipl.-Ing.; Rotter, U.,
Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte, 8000 München

⑦② Erfinder:
Bailey, Kristy M., Naperville, Ill., US; Marek, Patrick
J., Geneva, Ill., US

⑤④ Verfahren zur Herabsetzung des Acrylsäure-Restgehaltes in Acrylsäure-Polymergelen

Verfahren zur Herabsetzung des Acrylsäure-Restgehaltes
in wasserunlöslichen, wasserabsorbierenden Polyacrylsäure-
Gelpolymeren, indem diese Polymeren mit mindestens
0,5 mol der Aminosäuren Cystein oder Lysin pro mol restliche
Acrylsäure in diesen Polymeren für mindestens 15 min bei
einer Temperatur von mindestens 80° C behandelt werden.

DE 38 16 252 A 1

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herabsetzung des Acrylsäure-Restgehaltes in wasserunlöslichen, wasserabsorbierenden Polyacrylsäure-Gelpolymeren, dadurch gekennzeichnet, daß diese Polymeren mit mindestens 0,5 mol einer der Aminosäuren Cystein oder Lysin pro mol restliche Acrylsäure in diesen Polymeren für mindestens 15 min bei einer Temperatur von mindestens 80°C behandelt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Aminosäure Cystein ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Aminosäure Lysin ist.

Beschreibung

Die meisten, wenn nicht sogar alle heute im Handel befindlichen wasserabsorbierenden Polymeren werden durch Homo- oder Mischpolymerisation von teilweise neutralisierter Acrylsäure oder durch Propfpolymerisation von Acrylsäure auf Stärke hergestellt. Da die meisten dieser Superabsorbentien in Produktapplikationen für den persönlichen Bedarf, wie Babywindeln, Produkten gegen Harnlassen bei Erwachsenen und Hygieneartikeln für Frauen eingesetzt werden, ist die Sicherheit der Absorbenspolymeren von großem Interesse. Ein Gebiet von zunehmender Bedeutung ist der Gehalt an Restmonomerem in dem Superabsorbens. Obgleich bisher von den Endverbrauchern von Superabsorbentien noch kein Standard für Restmonomere gesetzt worden ist, ergibt sich dennoch eine eindeutige Tendenz zu niedrigeren Restgehalten.

Die Erfindung schlägt ein Verfahren zur Herabsetzung des Acrylsäure-Restgehaltes in wasserunlöslichen, wasserabsorbierenden Polyacrylsäure-Gelpolymeren vor, das darin besteht, daß diese Polymeren mit mindestens 0,5 mol einer Aminosäure Cystein oder Lysin, die auch in Form ihres HCl-Salzes verwendet werden können, pro mol restliche Acrylsäure in diesen Polymeren für mindestens 15 min bei einer Temperatur von mindestens 80°C behandelt werden.

Die Erfindung bezieht sich speziell auf ein Verfahren zur Herabsetzung des Acrylsäure-Restgehaltes in Superabsorbentien durch Umsetzung mit einer natürlich vorkommenden Aminosäure. Besonders geeignet ist Cystein. Lysin oder Lysin-hydrochlorid zeigen auch ein gewisses Potential zur Herabsetzung des Restmonomeren.

Wasserabsorbierendes Gelpolymer auf Basis von Polyacrylsäure

Polymere dieses Typs sind allgemein bekannt. Eine Beschreibung solcher Polymeren findet sich in der US-PS 46 54 039. Auch die in der US-PS 46 54 039 genannten Entgegenhaltungen seien in diesem Zusammenhang erwähnt.

Das erfindungsgemäß geeignete Acrylsäure-Polymer ist in den meisten Fällen ein leicht vernetztes Homopolymer der Acrylsäure. Im weiteren Sinne kann das Polymere bis herab zu nur 50 Mol-% Acrylsäure und als Rest andere Monomere enthalten, die hiermit mischpolymerisiert sind, wie dies in der US-PS 46 54 039 beschrieben wird. Die Menge des Vernetzungsmittels kann von 0,001 bis zu etwa 5 Mol-% variieren.

Die Polymeren liegen nach Beendigung der Polymerisations- und Vernetzungsreaktionen gewöhnlich in

Form von Konzentraten oder wäßrigen Gelen vor. Diese Gele werden mit Cystein oder Lysin behandelt, um den Acrylsäuregehalt herabzusetzen.

- Die oben beschriebenen Gele enthalten wesentliche Mengen an Wasser. Diese Gele können behandelt werden, indem man sie zunächst einem Mahl- oder anderen Teilchenzerkleinerungsschritt unterwirft, um die wirk-same Oberfläche zu erhöhen und sie empfänglicher zu machen für die Umsetzung mit den Aminosäuren. Im Falle von getrockneten Polymeren werden diese durch Mischen mit den Säuren behandelt, die normalerweise in Form ihrer verdünnten wäßrigen Lösungen verwendet werden, z. B. mit etwa 0,1 bis zu ihrer Sättigungslöslichkeit.

- Die Lösungen der Säuren können eingesprüht oder in anderer Weise mit den Gelen gemischt werden. Ein guter Kontakt sollte hergestellt werden.

- Die Umsetzung zum Entfernen oder Umsetzen der Acrylsäure kann allgemein in einer Zeit von nur 15 Minuten bis zu einer Zeit von mehreren Stunden stattfinden, je nach der Teilchengröße der Acrylsäure-Gelpolymeren, der Reaktionstemperatur, der Menge an verwendeter Aminosäure in Relation zu dem Acrylsäurepolymeren und dergleichen.

- Es wird bevorzugt, die Reaktionstemperatur bei mindestens 80°C und vorzugsweise bei 100–150°C zu halten, wobei die maximale Reaktionstemperatur bei etwa 200–225°C liegt.

- Wie angegeben, sollten mindestens 0,5 mol der Aminosäure pro mol der in dem Polymeren enthaltenen Acrylsäure verwendet werden. Bis zu 3 mol Aminosäure können pro mol Acrylsäure verwendet werden.

- Einer der überraschenden Befunde der Erfindung besteht darin, daß nicht alle Aminosäuren geeignet sind. Insbesondere zeigt Tyrosin wenig oder gar keinen Effekt.

Testmethode

- Ein getrocknetes wasserunlösliches wasserabsorbierendes Polyacrylsäure-Gelpolymer des in der US-PS 46 54 039 beschriebenen Typs wurde mit wäßrigen Lösungen der Aminosäuren behandelt, um ein Gel mit einem Endfeststoffgehalt von annähernd 50% zu erhalten. Das erhaltene Gel wurde getrocknet, gemahlen und der Bestimmung des Restmonomeren unterzogen. Die Ergebnisse dieser Tests sind in Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle I

Reagenz	mmol Reagenz per 10 g SA	Restmonomer (ppm)
Probe, unbehandelt		2010
Wasser		1100
Cystein	0,165	610
Cystein	0,33	210
Cystein	0,661	270
Lysin	0,328	990
Lys-HCl	0,328	920
Lys-HCl	0,657	700
		1160
Wasser		850
Cystein	0,503	530

Tabelle II belegt, daß Tyrosin sowie andere Reagen-
 tien, mit Ausnahme von Hydroxylamin-hydrochlorid
 längst nicht so wirksam sind wie Cystein oder Lysin. Die
 Toxizität von Hydroxylamin-hydrochlorid verbietet
 dessen Verwendung in Absorbenspolymeren für Pro- 5
 dukte zum persönlichen Bedarf.

Tabelle II

Wirkung der Nachbehandlung auf den Acrylsäure-Rest 10

Reagenz	Konzentration mmol/10 g SA	Acrylsäure- Rest (ppm)	15
		2300	
		1700	
		2030	
Wasser		1100	20
Cystein	0,165	610	
Cystein	0,33	210	
Cystein	0,661	270	
Lysin	0,328	990	
Lys-HCl	0,328	920	25
Lys-HCl	0,657	700	
Ethanolamin	0,656	890	
NH ₄ OH-HCl	0,32	110	
Glycerin	0,656	1100	
		1710	30
Wasser		1220	
Tyrosin	0,238	1260	
Tyrosin	0,475	1350	
		1560	35
Wasser		935	
H ₂ O ₂	0,291	1030	
H ₂ O ₂	0,584	1090	
			40
			45
			50
			55
			60
			65

- Leerseite -

de3816252/pn

L3 ANSWER 1 OF 1 WPINDEX COPYRIGHT 2004 THOMSON DERWENT on STN
ACCESSION NUMBER: 1988-256971 [36] WPINDEX
DOC. NO. CPI: C1988-114687
TITLE: Residual acrylic acid removal from acrylic acid polymer
gels - by treatment with aq. cysteine or lysine soln..
DERWENT CLASS: A14 A96 D22 F07 P21 P32
INVENTOR(S): BAILEY, K M; MAREK, P J
PATENT ASSIGNEE(S): (NALC) NALCO CHEM CO
COUNTRY COUNT: 5
PATENT INFORMATION:

PATENT NO	KIND	DATE	WEEK	LA	PG	MAIN	IPC
US 4766173	A	19880823	(198836)*		3		
→ DE 3816252	A	19881124	(198848)				<--
ZA 8803352	A	19890125	(198911)				
GB 2211851	A	19890712	(198928)				
ES 2006651	A	19890501	(198943)				
GB 2211851	B	19910501	(199118)				
DE 3816252	C2	19961121	(199651)		4	C08F006-16	<--

APPLICATION DETAILS:

PATENT NO	KIND	APPLICATION	DATE
US 4766173	A	US 1987-48337	19870511
DE 3816252	A	DE 1986-3816252	19860511
GB 2211851	A	GB 1988-25913	19881104
ES 2006651	A	ES 1988-1448	19880510
DE 3816252	C2	DE 1988-3816252	19880511

PRIORITY APPLN. INFO: US 1987-48337 19870511
INT. PATENT CLASSIF.: A41B013-02; A61F013-00; C08F006-06; C08F020-06;
C08F022-02; C08F120-06
MAIN: C08F006-16
SECONDARY: A41B013-02; A61F013-00; A61F013-15; C08F006-06;
C08F006-10; C08F020-06; C08F022-02; C08F120-06

BASIC ABSTRACT:

US 4766173 A UPAB: 19930923

Residual acrylic acid present in water-insoluble polyacrylic acid water absorbent gels is reduced by treating the polymers with at least 0.5 mole amino acid cysteine or lysine per mole residual acrylic acid present for at least 15 mins. at at least 80 deg. C.

The polymers as described in US4654039 and may be lightly crosslinked homopolymers of acrylic acid or copolymers contg. at least 50% acrylic acid. The gels obtd. in polymerisation process contg. large amts. of water are ground or otherwise converted to small particles for reaction with the amino acid; or the dried polymer is treated with aq. soln. of the amino acid, e.g. 0.1 up to satd. solubility. Reaction may take several hours and is pref. effected at 100-150 deg. C, with max reaction temp. 200-250 deg. C. Up to 3 mole amino acid can be used per mole acrylic acid. Lysine may be used in the form of its hydrochloride.

USE/ADVANTAGE - Superabsorbents for use in baby nappies, adult

incontinence and feminine hygiene articles having lower residual monomer content are obtd.

0/0

FILE SEGMENT: CPI GMPI

FIELD AVAILABILITY: AB

MANUAL CODES: CPI: A04-F04; A09-A; A10-G01A; A12-V03A; D09-C02;
D09-C03; D09-C06; F04-C01; F04-E04